

(19)



(11)

EP 1 801 247 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.06.2007 Patentblatt 2007/26

(51) Int Cl.:
C22C 1/04 *(2006.01)* **H01J 9/02** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **06026181.5**

(22) Anmeldetag: **18.12.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(71) Anmelder: **Plansee Metall GmbH**
6600 Reutte (AT)

(72) Erfinder:
• **Spielmann, Wolfgang**
6632 Ehrwald (AT)
• **Leichtfried, Gerhard**
6600 Reutte (AT)

(30) Priorität: **23.12.2005 AT 88805 U**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines hochdichten Halbzeugs oder Bauteils**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung: eines Bauteiles oder Halbzeuges aus einem Werkstoff der Gruppe Molybdän, Molybdänlegierung, Wolfram, Wolframlegierung mit einer mittleren relativen Dichte $> 98,5 \%$ und einer relativen Kerndichte $> 98,3 \%$ Das Verfahren umfasst Sintern auf eine relative Dichte D , mit $90 \% < D < 98,5 \%$ und einen geschlossenen Porenanteil

bezogen auf die Gesamtporosität von $> 0,8$ sowie heißisostatisches Pressen bei einer Temperatur $0,40$ bis $0,65 \times$ Solidustemperatur und einem Druck von 50 bis 300 MPa. So hergestellte Bauteile, eingesetzt beispielsweise als Elektroden, weisen ein deutlich verbessertes Standzeitverhalten auf.

EP 1 801 247 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Bauteils aus einem Werkstoff der Gruppe Molybdän, Molybdänlegierung, Wolfram, Wolframlegierung mit einer mittleren relativen Dichte > 98,5% und einer relativen Kerndichte > 98,3%.

[0002] Die Refraktärmetalle Molybdän, Wolfram und deren Legierungen werden üblicherweise pulvermetallurgisch hergestellt. Das Ausgangsprodukt dabei sind Erzkonzentrate, die chemisch zu Zwischenprodukten verarbeitet und dann zu metallischem Pulver reduziert werden. Dabei ist das Reduktionsmittel Wasserstoff. Legierungselemente können vor, während oder nach der Reduktion beigemischt werden.

[0003] Typische Molybdänlegierungen sind TZM (Ti-Zr-C legiertes Mo), Mo-La₂O₃, Mo-Y₂O₃ und Mo-Si-B. Auf der Wolframseite sind AKS-W (K - gedoptes Wolfram), W-ThO₂, W-La₂O₃, W-Ce₂O₃, W-Y₂O₃ und AKS-W-ThO₂ zu nennen. AKS-W und AKS-W-ThO₂ werden speziell in der Lichttechnik eingesetzt und hier wiederum vor allem für Filamente und Elektroden. Die sich im AKS-W befindlichen Kaliumzusätze, die in Form von Bläschen vorliegen, stabilisieren dabei das Kornwachstum, wodurch auch bei sehr hohen Einsatztemperaturen und langen Zeiten ein stabiles Gefüge erhalten bleibt. Dies ist insbesondere für das Standzeitverhalten von Elektroden für hoch belastete Lampen, wie z.B. Metallhalogenid- und Kurzlichtbogenlampen, wo die Oberflächentemperatur bis zu 2.600°C beträgt, von essentieller Bedeutung.

[0004] Das Pulver wird durch Matrizenpressen oder kalisostatisches Pressen verdichtet. Groß dimensioniertes Halbzeug wird dabei bevorzugt durch kalisostatisches Pressen hergestellt. Bei Drahtstäben und kleinen Walzplatinen wird sowohl Matrizenpressen als auch kalisostatisches Pressen angewandt. Bei Verwendung von Molybdänpulver mit einer typischen Teilchengröße nach Fisher von 2 bis 5 µm und Wolframpulver mit einer typischen Teilchengröße nach Fisher von 1,5 bis 4,5 µm erzielt man fraktionale Schüttdichten im Bereich von 0,11 bis 0,17 (Molybdän) und 0,13 bis 0,22 (Wolfram). Unter Anwendung eines Pressdruckes im Bereich von 200 bis 500 MPa werden fraktionale Gründichten sowohl bei Molybdän, als auch bei Wolfram, im Bereich von 0,6 bis 0,68 erzielt.

[0005] In einem nächsten Prozessschritt werden die Grünlinge gesintert. Der Sinterprozess wird dabei nach Möglichkeit so geführt, dass der gesinterte Körper eine geringe Porosität, verbunden mit einem feinkörnigen Gefüge, aufweist. Molybdän und Wolfram werden üblicherweise in Wasserstoff mit einem Taupunkt < 0°C gesintert. Die üblichen Sintertemperaturen betragen bei Molybdän 1.800°C bis 2.200°C, bei Wolfram 2.100°C bis 2.700°C. Übliche Sinterzeiten sind 1 bis 24 Stunden. Da der Sinterprozess von Korngrenzendiffusion bestimmt ist, kann bei einer kleineren Teilchengröße bei tieferer Temperatur gesintert werden. Die Teilchengröße bestimmt jedoch auch die Porengröße im gesinterten Halbzeug. So kann die Porengröße um einen Faktor 3 reduziert werden, wenn die Teilchengröße nach Fisher des eingesetzten Molybdänpulvers von 10 µm auf 2,6 µm reduziert wird.

[0006] Nachteilig bei feinkörnigem Pulver ist jedoch der höhere Anteil an adsorbierten Gasen, insbesondere Sauerstoff. Während des Sinterprozesses reagiert nämlich dieser Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Sintergases unter Bildung von Wasserdampf. Aufgrund der geringen Gaspermeabilität des Grünlings, die während des Sinterprozesses noch weiter reduziert wird, kann der Wasserdampf, insbesondere aus dem Zentrum des Sinterkörpers, nicht in ausreichendem Maße entfernt werden. Dies ist speziell dann der Fall, wenn feinkörniges Pulver mit einer Teilchengröße nach Fisher < 4,5 µm eingesetzt wird.

[0007] Ein hoher Wasserdampfgehalt im Inneren des Sinterkörpers löst eine CVT (Chemical Vapor Transport) Reaktion aus. Diese CVT-Reaktion führt durch Materialtransport über die Gasphase zu einer Vernichtung von spezifischer Oberfläche und damit einer Verringerung der treibenden Kräfte für das Sintern, im speziellen im Inneren des Sinterkörpers. Dieser Prozess verstärkt sich bei Molybdän- und Wolframlegierungen, wo Zusatzstoffe während des Sinterns eine Sauerstoff enthaltende Spezies abgeben, wodurch es verstärkt zu Wasserdampfbildung kommt, wie dies beispielsweise bei AKS-W, Mo-La₂O₃ oder W-La₂O₃ der Fall ist. Gasphasenreaktionen limitieren daher insbesondere bei diesen Legierungen die Dimension des gesinterten Körpers. Bei Sinterkörpern mit größeren Abmessungen bzw. bei Verwendung von sehr feinkörnigem Pulver ist die erzielbare Sinterdichte, im speziellen im Zentrum des Sinterkörpers geringer, als bei kleinen Sinterkörpern bzw. bei Verwendung von gröberem Pulver.

[0008] Anschließend an den Sinterprozess werden Molybdän, Wolfram und deren Legierungen üblicherweise einer thermomechanischen Behandlung unterzogen. Mit der thermomechanischen Behandlung erreicht man die gewünschte Form, eine Verringerung / Eliminierung der Porosität und die Einstellung der gewünschten mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften. Mit zunehmendem Umformgrad steigt die Dichte bis hin zur theoretischen Dichte und sinkt die Korngröße. Die Reduktion der Korngröße hängt dabei stark von der gewählten Umformtemperatur und den Zwischenglühtemperaturen ab.

[0009] Wie bereits erwähnt, ist man bei Verwendung von feinkörnigen Pulvern bzw. bei Legierungen, die eine Spezies enthalten, die während des Sinterprozesses Sauerstoff oder Wasserdampf abspaltet, in der Größe des gesinterten Körpers limitiert. Ist nun aus diesem gesinterten Körper ein Produkt herzustellen, das größere Dimensionen aufweist, so kann der mögliche Umformgrad für ein Schließen der Porosität, im speziellen im Zentrum des Sinterkörpers, nicht ausreichen.

[0010] Dies ist beispielsweise bei AKS-Wolfram der Fall, das als Elektrodenmaterial in Lampen Verwendung findet.

Speziell bei Kurzlichtbogenlampen werden Anoden bis zu 55 mm Durchmesser eingesetzt. Eine Lebensdauer bestimmende Eigenschaft solcher Elektroden ist deren Formstabilität. Die Verformung der Elektroden wird durch thermisch induzierte Spannungen ausgelöst. Diese thermisch induzierten Spannungen können beispielsweise zu Erhebungen im Bereich des Elektrodenplateaus führen. Auf diesen Erhebungen wird dann der Lichtbogen konzentriert, was zu einer

lokalen Überhitzung führt. Dies kann bis zum Aufschmelzen der Elektrode in diesem Bereich führen.

[0011] Weiters führt die lokale Überhitzung zu einer verstärkten Verdampfung des Elektrodenmaterials. Das verdampfte Elektrodenmaterial schlägt sich am Lampenkolben nieder und reduziert damit drastisch den Lichtfluss.

[0012] Untersuchungen zeigten nun, dass Kriechphänomene für die Bildung der Erhebungen verantwortlich sind. Enthält nun der Werkstoff Poren, werden diese Kriechphänomene verstärkt, da die Poren als Leerstellenquellen und -senken fungieren. Zusätzlich reduzieren die Poren den Wärmeabfluss, was zu einer Verstärkung der lokalen Temperaturerhöhung führen kann.

[0013] Des Weiteren weist ein feinkörniges Elektrodenmaterial eine höhere Standzeit auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei grobkörnigem Material die Schädigung auf wenige Komgrenzen konzentriert, wodurch es dort zu einem sich selbst verstärkenden Effekt durch eine Konzentration des Lichtbogens kommt.

[0014] Aufgabe der Erfindung ist es daher, Halbzeug oder Bauteile mit einer hohen Dichte, speziell auch im Zentrum, verbunden mit einem feinkörnigen Gefüge, bereitzustellen.

[0015] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Halbzeug oder Bauteile aus Molybdän, Wolfram und deren Legierungen mit einer mittleren relativen Dichte $> 98,5\%$ und einer relativen Kemdichte $> 98,3\%$ herzustellen. Unter mittlerer relativer Dichte ist die mittlere Dichte bezogen auf das spezifische Gewicht zu verstehen. Unter Kemdichte versteht der Fachmann die Dichte im Zentrum eines Halbzeugs oder Bauteils. Da dabei das Kernvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen nicht spezifiziert ist, wird für die folgenden Angaben das Kemvolumen für die Bestimmung der Kemdichte folgendermaßen definiert: Die zentrumsnächsten 10 % der Gesamtfläche quer zur Verformungsrichtung x Erstreckung in Verformungsrichtung.

Das Halbzeug oder der Bauteil weist im umgeformten Zustand quer zu seiner Verformungsrichtung bevorzugt eine Komzahl > 100 Körner / mm^2 auf.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren finden kommerzielle Molybdän- und Wolframpulver in einem Teilchengrößenbereich von 0,5 bis 10 μm nach Fisher Verwendung.

Dem Pulver können vor, während oder nach dem Reduktionsprozess Legierungselemente zugesetzt werden. Das Pulver wird mit den üblichen Verdichtungsprozessen, wie beispielsweise Matrizenpressen oder kaltisostatisches Pressen, bei Pressdrücken von 100 bis 500 MPa kompaktiert.

[0017] Das Sintern erfolgt bei einer Temperatur von 0,55 bis 0,92 x Solidustemperatur. Die Sintertemperatur wird dabei so gewählt, dass eine Sinterdichte von 90 % bis 98,5 % der theoretischen Dichte, bei bevorzugt einem Anteil der geschlossenen Poren bezogen auf die Gesamtporosität von $> 0,8$ eingestellt wird. Liegt die relative Dichte über 98,5 %, kann die Zielsetzung, nämlich die Herstellung eines Bauteiles oder Halbzeugs mit einer Komzahl von > 100 Körner / mm^2 , nicht erreicht werden.

[0018] Wenn der Anteil an geschlossener Porosität bezogen auf die Gesamtporosität $> 0,8$ beträgt, ist gewährleistet, dass die erforderlichen Eigenschaften im nachfolgenden Schritt, dem heißisostatischen Pressen, erzielt werden. Liegt der Wert unter 0,8, ist nach dem Sinterprozess ein Umformschritt mit $2\% < \phi < 60\%$ erforderlich. ϕ ist definiert durch:

((Ausgangsquerschnittsfläche - Querschnittsfläche nach dem Umformprozess) /

Ausgangsquerschnittsfläche) x 100.

[0019] Dies gewährleistet ein Schließen der randnahen Poren.

[0020] Das heißisostatische Pressen wird ohne Verwendung einer Kanne durchgeführt und erfolgt bei einer Temperatur 0,40 bis 0,65 x Solidustemperatur bei einem Druck von 50 bis 300 MPa. Liegt die Temperatur unter 0,4 x Solidustemperatur kann das Ziel, eine mittlere relative Dichte von $> 98,5\%$ und eine relative Kerndichte von $> 98,3\%$ im Bauteil oder Halbzeug, nicht erreicht werden. Liegt die Temperatur über 0,65 x Solidustemperatur, kommt es zu einer unerwünschten Komvergrößerung durch normales oder anormales Komwachstum. Liegt der Druck unter 50 MPa, kann das Dichteziel ebenfalls nicht erreicht werden. Bei Drücken über 300 MPa lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren nicht mehr wirtschaftlich darstellen.

[0021] In einem nachfolgenden Schritt wird der heißisostatisch gepresste Teil umgeformt. Der Umformgrad ϕ beträgt dabei 15 bis 90%. Liegt der Umformgrad ϕ unter 15 % kann das Ziel einer relativen Kemdichte $> 98,3\%$ nicht erreicht werden. Liegt der Umformgrad über 90 %, lässt sich wiederum das Verfahren nicht wirtschaftlich darstellen, da dichte Produkte auch ohne dem erfindungsgemäßen heißisostatischen Pressen hergestellt werden können.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren bewährt sich besonders für die Herstellung von Elektroden im Durchmesserbereich von 15 bis 55 mm, die in Entladungslampen Verwendung finden. Liegt der Durchmesser unter 15 mm können derartige Elektroden mittels konventioneller Fertigungsverfahren wirtschaftlicher hergestellt werden. Die obere Grenze von 55 mm ergibt sich aus der Grenzwattage derartiger Lampen.

[0023] Das Vormaterial für die Elektroden wird bevorzugt durch Radialschmieden oder Walzen umgeformt. Versuche haben gezeigt, dass Elektroden, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, eine im Mittel um 20 % höhere Standzeit aufweisen, als Elektroden, die mit konventionellen Fertigungsverfahren hergestellt worden sind.

[0024] Im Folgenden wird die Erfindung durch ein Beispiel näher erläutert.

Beispiel:

[0025] Für die Herstellung einer AKS-W Elektrode wurde ein AKS-W Pulver mit einer Teilchengröße nach Fisher von 4,1 μm eingesetzt. Das Pulver wurde durch kalisostatisches Pressen bei einem Pressdruck von 200 MPa zu einem Grünling kompaktiert. Die Sinterung erfolgte bei einer Temperatur von 2.250°C in Wasserstoff. Die so hergestellten Sinterstäbe wiesen eine durchschnittliche relative Dichte, mittels Auftriebsmethode bestimmt, von 92,0 % auf. Der Anteil an geschlossener Porosität betrug > 95 %, wobei die Messung mittels Quecksilberporosimetrie erfolgte. Die gesinterten Körper wurden im nachfolgenden Schritt bei einer Temperatur von 1.750°C und einem Druck von 195 MPa 3 Stunden heißisostatisch verdichtet. Die relative mittlere Dichte nach dem heißisostatischen Pressvorgang betrug 97,9 %. Anschließend wurden die Stäbe auf einer Radialschmiedemaschine umgeformt. Der Umformgrad ϕ betrug 67 %. Die mittlere relative Dichte der Stäbe betrug nach dem Umformprozess 99,66 %, die relative Kemdichte 99,63 %. Die Korngröße wurde im umgeformten Zustand und nach einer Glühung bei 1.800°C / 4 Stunden bestimmt. Im umgeformten Zustand betrug sie sowohl im Zentrum, als auch im Randbereich der Stäbe ca. 10.000 Körner / mm^2 . Im geglühten Zustand konnte immer noch ein sehr feinkörniges Gefüge festgestellt werden, mit einer mittleren Kornzahl im Zentrum der Stäbe von ca. 800 und im Randbereich von 850 Körnern / mm^2 .

Die chemische Analyse der Stäbe erbrachte folgendes Resultat: Kalium 15 μg / g, Silizium 6 μg / g, Kohlenstoff < 5 μg / g, Sauerstoff 7 μg / g.

[0026] Aus dem erfindungsgemäß hergestellten Material wurden Anoden für 2,5 kW Kurzlichtbogenlampen für die Kinoprojektion hergestellt. Die ermittelte mittlere Standzeit betrug 2.060 Stunden. Vergleichsweise wurde auch ein Material eingesetzt, das nach dem Sinterprozess keiner nachfolgenden Verdichtung durch einen heißisostatischen Pressvorgang unterzogen wurde, bei ansonsten gleichem Herstellprozess. Damit konnte eine mittlere Standzeit von 1.710 Stunden erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteiles oder Halbzeuges aus einem Werkstoff der Gruppe Molybdän, Molybdänlegierung, Wolfram, Wolframlegierung mit einer mittleren relativen Dichte > 98,5% und einer relativen Kemdichte > 98,3%,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Herstellung zumindest folgende Verfahrensschritte umfasst:

- Herstellung eines Pulvers mit einer Teilchengröße nach Fisher von 0,5 bis 10 μm ;
- Pressen des Pulvers bei einem Druck von 100 bis 500 MPa;
- Sintern bei einer Temperatur 0,55 bis 0,92 x Solidustemperatur auf eine relative Dichte D, mit 90 % < D < 98,5 %;
- Heißisostatisches Pressen ohne Verwendung einer Kanne bei einer Temperatur 0,40 bis 0,65 x Solidustemperatur und einem Druck von 50 bis 300 MPa,
- Umformen mit einem Umformgrad ϕ , mit 15 % < ϕ < 90 %.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bauteil oder das Halbzeug im umgeformten Zustand eine mittlere Kornzahl von > 100 Körner/ mm^2 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der gesinterte Körper vor dem heißisostatischen Pressen einer zusätzlichen Umformung unterzogen wird, mit 2% < ϕ < 60%.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der gesinterte Körper einem geschlossenen Porenanteil bezogen auf die Gesamtporosität von > 0,8 aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bauteil oder das Halbzeug aus

EP 1 801 247 A1

K-gedoptem Wolfram (AKS-W) besteht und der K-Gehalt 5 bis 70 $\mu\text{g/g}$ beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umformung durch Radialschmieden oder Walzen erfolgt und so ein Stab hergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stab einen Durchmesser von 15 bis 55 mm aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus dem Stab eine Lampenelektrode gefertigt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lampenelektrode in einer Kurzlichtbogenlampe verwendet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 02 6181

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	AT 6 240 U1 (PLANSEE AG [AT]) 25. Juni 2003 (2003-06-25) * Beispiel *	1	INV. C22C1/04 H01J9/02
A	----- EP 1 435 398 A1 (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO [JP]) 7. Juli 2004 (2004-07-07)	1	
A	----- US 6 582 535 B1 (SUZUKI SATORU [JP] ET AL) 24. Juni 2003 (2003-06-24) -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C22C H01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 15. März 2007	Prüfer ALVAZZI DELFRATE, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 02 6181

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-03-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
AT 6240	U1	25-06-2003	WO	03107388 A2	24-12-2003
			AU	2003232912 A1	31-12-2003
			EP	1523752 A2	20-04-2005

EP 1435398	A1	07-07-2004	CN	1606631 A	13-04-2005
			WO	03031668 A1	17-04-2003
			US	2004244879 A1	09-12-2004

US 6582535	B1	24-06-2003	WO	0123635 A1	05-04-2001
			JP	3721014 B2	30-11-2005
			JP	2001098364 A	10-04-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82